

⑤ 日本国特許庁 (J P)

⑥ 特許出願公開

④ 公開特許公報 (A) 平3-86529

⑦ Int. Cl. *

識別記号

序内整理番号

⑧ 公開 平成3年(1991)4月11日

B 29 D 7/00

Z 7148-4F

B 01 D 39/14

A 6703-4D

C 02 F 3/20

D 6703-4D

7432-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑨ 発明の名称 多孔性複合シート及びその製造法

⑩ 特 願 平1-225945

⑪ 出 願 平1(1989)5月30日

⑫ 発 明 者 網 本 博 孝 京都府宇治市宇治小坂23番地 ユニチカ株式会社中央研究
所内⑬ 発 明 者 判 田 輝 夫 京都府宇治市宇治小坂23番地 ユニチカ株式会社中央研究
所内⑭ 発 明 者 中 西 清 隆 京都府宇治市宇治小坂23番地 ユニチカ株式会社中央研究
所内⑮ 発 明 者 越 後 良 彰 京都府宇治市宇治小坂23番地 ユニチカ株式会社中央研究
所内

⑯ 出 願 人 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

多孔性複合シート及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 端縁長が1cm〜30cmの短繊維と硬化したパイ
ンダーとが一体化したシートであって、シートの一
方の面から他の面に貫通した連鎖微孔を有し、
シート全体の微孔率が40〜80%、繊維強度が50kg
/cm²以上、曲げ弾性率が1000kg/cm²以上、水吸い
上げ速度が80mm/10秒以上、吸水率が60重量%以
上であることを特徴とする表面平滑性に優れた多
孔性複合シート。

(2) 無圧縮性を満足する日本工業規格JIS-K
-6811, JIS-K-6812の5, 3, 2 (成形材料(円板状微孔))
に基づく密着の伸びが3cm〜15cmの熱硬化性フェ
ノール樹脂の粉粒体と繊維長が1cm〜30cmの短纖
維とを混合してウェッジを形成し、しかる後に高
圧・加熱して上記フェノール樹脂を硬化させて多
孔性複合シートを形成し、次いで、この多孔性複

合シートに直径1μm以下のシリカ系微粒子を添
着とすることを特徴とする表面平滑性に優れた多
孔性複合シートの製造法。

3. 発明の技術的効果

(従来の技術)

本発明は、表面平滑性、透水性、力学特性等
に優れ、吸水紙、調湿紙、水蒸気膜等として好適
な多孔性複合シート及びその製造法に関する。

(従来の技術)

従来、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリス
チレン、ポリメタクリレート及びポリアク
リロニル等の熱可塑性高分子の微粒体をシ
ート状に焼結成形して形成した透気微孔を有する多
孔性シートが知られており、これらの多孔性シ
ートは、脱気紙、濾過材等の用途に広く用いられて
いる。

これらの多孔性シートは、その材料として使用
する上記熱可塑性高分子の特性に起因して疎水性
であるため、その用途は限られていた。

そこで、本発明者らは、ある程度の親水性を有

特開平3-86529(2)

するフェノール樹脂であって、特定の熱流動性を有する熱硬化性フェノール樹脂の微粒粒を熔融成形して多孔性成形体を製造する方法を先に開示した(特開昭63-43127号公報)。しかし、上記の方法によって得られる多孔性シートは、フェノール樹脂の微粒粒が被覆されて点状で露出しているだけであるので、曲げ強度等の力学特性が必ずしも十分ではなかった。さらに、気孔率も概々40%程度が限度であって、多孔体の軽量化を図ることが困難であった。

そこで、本発明者らは、このような問題を解決するために、強化繊維と特定の熱硬化性フェノール樹脂とから、力学特性と透気性に優れた多孔性複合シート及びその製造法を開発した(特開平1-195427号公報)。しかし、この発明による多孔性複合シートは、ある程度の水の保持量は確保できるものの、十分な吸水速度が得られないという問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、かかる問題点を解決するため、

先に気孔率が大きく、気孔率が高いにもかかわらず曲げ強度等の力学特性に優れ、親水性、特に吸水速度の違い多孔性複合シート及びその製造法を開示した(特開昭63-114283号)。しかし、この発明による多孔性複合シートは、吸水特性は大幅に改善されたものの、シートの表面平滑性において改善すべき課題が残されていた。

そこで、本発明の課題は、表面平滑性に優れ、親水性、力学的特性にも優れた多孔性複合シート及びかかる多孔性複合シートを容易に得ることができる製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、このような課題を解決するため鋭意研究の結果、短繊維とバインダー樹脂とから得られる複合シートに特定の微粒子を添着することにより、表面平滑性に優れ、力学的特性と親水性にも優れた多孔性複合シートが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の多孔性複合シートは、繊維長が1mm~30mmの短繊維と硬化したバインダーと

が一体化したシートであって、シートの一方向の面から他の面に貫通した連通気孔を有し、シート全体の気孔率が40~80%、曲げ強度が50kg/cm²以上、曲げ弾性率が1000kg/cm²以上、水吸い上げ速度が30cm/10秒以上、吸水率が90%以上であることを特徴とする。

また、本発明の製造法は、熱流動性を規定する日本工業規格JIS-K-6911:1992の5、3、2〔成形材料(平板状流れ)〕に基づく樹脂の伸びが3cm~13cmの熱硬化性フェノール樹脂の粉末粒と繊維長が1mm~30mmの短繊維とを混合してウエブを形成し、かかるウエブを加圧・加熱して上記フェノール樹脂を硬化させて多孔性複合シートを形成し、次いで、この多孔性複合シートに粒径1μm以下のシリカ系微粒子を添着させることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の多孔性複合シートは、短繊維とバインダーとからなり、短繊維と硬化したバインダーとが一体化しているものである。

ここで、短繊維としては、ポリエチレンテレフタレート繊維、低熔点の炭性ポリエステル繊維、ナイロン8、ナイロン65、ナイロン66等のポリアミド繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン繊維、カーボン繊維(日本カーボン鋼の商品名)等のフェノール樹脂繊維等の有機高分子からなる合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維等からなるものが挙げられる。

本発明で用いられる短繊維の繊維長は、1mm~30mmであり、好ましくは3~25mm、より好ましくは5~15mmである。繊維長が30mmを越えると、十分な表面平滑性が得られにくく、一方1mm未満の場合は増粘剤としての効果が十分発揮し得ない。

また、繊維の横断面積は、1~20μm²が好ましい。

次に、本発明におけるバインダーとしては、例えば、融点又は軟化点が150℃以下の熱硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂が用いられる。これらの樹脂の形態は、粒状状態で用いられる。このうち、好ましいバインダーとしてはフェノール樹脂が挙げられる。フェノール樹脂としては、フェノール

特開平3-86529(3)

類とアルゲヒド類とを反応させて得られる熱硬化性のフェノール・アルゲヒド樹脂、フェノール類とアルゲヒド類と含窒素化合物とを反応させて得られる熱硬化性の含窒素フェノール・アルゲヒド樹脂等が挙げられる。

次に、本発明のシートは、シートの一方向から他の面に貫通した連続気孔を有する。かかる連続気孔は、シートを構成する短繊維の主軸をぬって折れ曲り、一方の面から他方の面に貫通しているもの、一方の面から他方の面に比較的高度的に貫通しているもの等が挙げられる。

本発明において連続気孔の有無は次のようにして判断する。まず、厚さ2mmの複合シートから直径10mmの円板を切り抜き、この円板に1N・g/minの割合で空気を流した場合には、圧力損失が2000mm H₂O 以下の場合に連続気孔を有すると判断する。上記空気を流したときの圧力損失が小さいほど複合シートにおける連続気孔の割合が多いことを意味する。また、上記の圧力損失は、シートの透気性の程度を示すものである。本発明のシートに

おいては、上記圧力損失が1000mm H₂O以下であることが好ましく、特に好ましくは300mm H₂O以下である。

さらに、本発明の複合シートは、気孔率(%)が40～80%である。

ここで、気孔率(%)は、複合シートの全容積に対する気孔容積の割合を百分率で表したものである。かかる気孔率(%)は、具体的には次のようにして測定される。まず、複合シートの乾燥重量 $W(g)$ と体積 $V(cm^3)$ を測定する。次に、シートを粉末状にして複合シートの真密度 $\rho(g/cm^3)$ を測定し、気孔率(%)を次式により算出する。

$$\text{気孔率}(\%) = \left(1 - \frac{W}{\rho \times V}\right) \times 100$$

かかる気孔率が40%未満では、連続気孔の割合も少なくなり、透気性が低下するので好ましくない。一方、気孔率が90%を越えると、複合シートの曲げ強度等の力学的特性が低下する傾向があるので好ましくない。

次に、本発明の複合シートは、曲げ強度が50kg

/cm以上かつ曲げ弾性率が1600kg/cm以上を有する。曲げ強度は高めれば高いほどよいが、通常50～300kg/cmのものが適当である。曲げ強度が50kg/cm未満の場合は、数値するおそれがあるので好ましくない。曲げ弾性率も高めれば高いほどよいが、通常1000～1600kg/cmのものが適当である。曲げ弾性率が1600kg/cm未満の場合は、剛直性が不足気味となるので好ましくない。

ここで、曲げ強度及び曲げ弾性率は、JIS-K-7203「紙質プラスチックの曲げ試験方法」の規定に基づいて測定したものである。

さらに、本発明の複合シートは、水吸い上げ速度、すなわち吸水速度が30mm/10秒以上を有する。かかる水吸い上げ速度は、具体的に次のようにして測定する。まず、厚さ1～5mmの複合シートから、幅20mm、長さ150mmの板を切り抜き、次に、この板を垂直方向に容器に立てて下端30mmを水中に浸漬し、このときから10秒後の板中の吸水水位を読み取り、その値を水吸い上げ速度とする。かかる水吸い上げ速度が30mm/10秒未満では、水素

酸板等に使用するような場合には、蒸脱度が低くなるので好ましくない。

また、本発明の複合シートは、吸水率が90重量%以上である。

ここで、吸水率(重量%)は、複合シートを水に十分浸した場合には、シートが保持できる水の割合を示す。

かかる吸水率(重量%)は、具体的に次のようにして測定する。まず、複合シートの乾燥重量 $W_1(g)$ を測定する。次に、シートを水に十分に浸漬した後、水中から引き上げて水を切り、覆れた状態における重量 $W_2(g)$ を測定し、次の式から算出する。

$$\text{吸水率(重量\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

かかる吸水率が90重量%未満では、吸水板等に使用するような場合には、水の保持量が少なくなるので好ましくない。

上記本発明多孔性複合シートは、例えば、本発明の製造法によって好ましく製造される。

特開平3-86529(4)

本発明の製造法においては、まず、熱流動性を規定する日本工業規格 JIS-K-6811:1979 の 5.2.2〔成形材料(円板状流れ)〕に基づく樹脂の伸びが 3 cm~15 cm の熱硬化性フェノール樹脂粉粒体と短繊維とを混合して、ウエブを形成する。ウエブを形成するには、公知のカーディングマシンあるいは圧力学的ウエブフオーマのような装置を利用すればよい。また、ウエブを形成した後、カレンダーロールに通すことにより、所望の厚みのマツトを得ることができる。

上記の日本工業規格 JIS-K-6811:1979 の 5.3.2〔成形材料(円板状流れ)〕は、樹脂の熱流動性を、樹脂を圧縮成形して得られる円板状の成形品の直径の大きさによって評価する試験法であるが、典型的には、5 g のフェノール樹脂を 165 ± 5 °C の温度に保った金型の上に円板状に設け、このフェノール樹脂に 2500 回の衝撃を 60 秒間加けることにより円板状の成形品を圧縮成形し、得られた円板状成形品の直径(長さ及び短径の平均値をもって円板の直径とする。)を樹脂の伸びと

するものである。

本発明で好適に使用されるフェノール樹脂は、かかる試験法によって測定した樹脂の伸びが 3 cm~15 cm の範囲にある熱硬化性フェノール樹脂である。本発明の製造法において、樹脂の伸びが 3 cm 未満の熱流動性を有するフェノール樹脂を使用した場合には、目的とする多孔性複合シートを形成しにくい。たとえ形成できたとしても、力学的安全性の不十分な複合シートしか得られない傾向がある。一方、樹脂の伸びが 15 cm を超える熱流動性を有するフェノール樹脂を使用した場合には、加圧・加熱によって多孔性シートの表面部分が脆くしやすい傾向があり、そのため、連続気孔を有する多孔性複合シートを得にくい傾向がある。

本発明で使用されるフェノール樹脂の粉粒体の粒子サイズは、直径 50~500 μm の球形又はこの程度の大きさの不定形の粒子が好ましく用いられるが、100~300 μm 程度の粒径がより好ましい。また、円柱状、楕円状の粉粒体を使用することも可能である。

短繊維と混合する樹脂量は、得られる複合シートの重量あたり 10~90 重量%、好ましくは 30~70 重量% の範囲である。上記樹脂量が 10 重量% よりも少ない場合には、十分な力学的安全性を得ることが困難になることがあり、一方、90 重量% を超えると、気孔率が低下して連続気孔が少なくなり、透気性が低下する傾向がある。

また、ウエブを形成する際に、各層に応じてアルミカ、シリカ、タルク、カーボンブラック、黒剤、二酸化モリブデン、フッ素樹脂の粉末等の充填剤、着色剤として顔料又は顔料ヒビ、顔料剤等を加えてもよい。

次に、ウエブないしマツトを加圧・加熱して、短繊維に付着した未硬化の熱硬化性フェノール樹脂を硬化させる。加圧・加熱は、圧力 1~10 kg/cm²、温度 140~180 °C で 1~20 分間の範囲で行うことが好ましく、特に圧力 3~8 kg/cm²、温度 150~170 °C で 5~10 分間の範囲で行うことが好ましい。

次に、加圧・加熱して硬化した多孔性複合シートに、径 50 μm 以下のシリカ系微粒子を添着す

る。かかるシリカ系微粒子の添着は、シリカ系微粒子の水分散液や乾性多孔性複合シートに含浸、乾燥することによって行うことができる。

ここでシリカ系微粒子としては、無水地酸又は含水地酸の微粒子等が挙げられる。粒径が 1 μm より大きいシリカ系微粒子を用いると、膜厚度が厚くなり、シートとの接着力が弱くなって十分な強度が得られず、水泳い又は過酸及び吸水性が低下する傾向があるので好ましくない。

本発明の製造法においては、上記のシリカ系微粒子を上記のように水分散液として上記多孔性シートに含浸して添着させるものであるが、かかるシリカ系微粒子を分散する溶媒、すなわち分散媒としては、水以外に、エタノール、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒を用いてもよい。これらの分散媒のうち、上記多孔性シートに対する親和性が高く、コストが安価で、かつ取扱いや廃棄が容易な点からして、水分散液が特に好ましい。

上記シリカ系微粒子の分散液の濃度は、1~40

特開平3-86529(5)

重量%とすることが好ましい。濃度が1重量%未満の場合は、上記の多孔性重合シートへのシリカ微粒子の溶着量が少なくなるため、十分な親水性が得られないことがあり、一方、濃度が40重量%を超えると、多孔性重合シートへの含浸に当たり溶着量が足りず、乾性液に上記シリカ微粒子が凝縮したりすることがあるので好ましくない。また、このシリカ系微粒子の分散液中には、シリカ微粒子と多孔性シートとの密着性を向上させるために、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-グリシロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(N-β-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が含まれていてもよく、また、分散液の安定性を向上させるために、カチオン系、アニオン系、ノニオン系等の界面活性剤が含まれていてもよい。

加圧・加熱して硬化した多孔性重合シートに溶

着させるシリカ系微粒子の量は、多孔性重合シートの重量当たり0.01~15重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲である。上記のシリカ系微粒子の量が0.01重量%より少ない場合には、十分な吸水容量が得られないことがあり、一方、15重量%を超えると、上記シリカ系微粒子が乾燥時に凝縮することがある。

シリカ系微粒子をより強固に固定させるためには、シリカ系微粒子を溶着した後に多孔性重合シートを熱処理することが好ましい。かかる熱処理は、60~110℃の温度で10~22分間程度で行うことが好ましい。

かくして、短繊維とフェノール樹脂とからなり、短繊維と硬化したフェノール樹脂とが一体化したシートであって、シートの一方向から他の方向に貫通した連続気孔を有し、シート全体の気孔率が40~80%であり、曲げ強度が50kg/cm²以上、曲げ弾性率が100kg/cm²以上、水吸い上げ速度が30cm/10秒以上、吸水率が60重量%以上の複面平滑型の良好な多孔性重合シートが形成される。通常、

上記加圧・加熱によって、重合シートの表面は、連続気孔が貫通した部分を除き、上記熱硬化したフェノール樹脂で被覆される。

本発明において好ましく用いられるフェノール樹脂は、例えば、フェノール類又はノボラック樹脂とアルデヒド類とを縮合反応精製及び塩基性化合物の存在下に水酸媒体中で反応させることにより製造することができる。かかるフェノール類としては、フェノールの他にフェノール樹脂が得られる。フェノール樹脂体としては、例えば、炭素数1~3のアルキル基で置換されたn-アルキルフェノール、o-アルキルフェノール、p-アルキルフェノール、具体的にはm-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、ビスフェノールA及びこれらのベンゼン核又はアルキル基の水素原子の1個又は全部が塩素又は臭素で置換されたハロゲン化フェノール樹脂体等が挙げられる。なお、フェノール類としてはこれらに限定されるものではなく、その他のフェノール性水酸基を有する化合

物であれば、いかなる化合物でも使用することができる。また、これらのフェノール類は、2種以上を用いることもできる。

上記のフェノール樹脂を製造するために用いるノボラック樹脂は、シウロシ、塩酸又は硫酸等の酸性触媒の存在下に、先に述べたフェノール類をアルデヒド類に対して1対1以下のモル比で反応させて得られる縮合体の分子構造を有する熱可塑性樹脂であり、球状法により測定した融点が70~160℃の固体状の樹脂である。かかるノボラック樹脂は、市販品として容易に入手することができる。

また、上記フェノール樹脂を製造するために用いるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはもとより、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルアル等が挙げられる。

アルデヒド類のフェノール類に対する使用量としては、モル比で1~2、特に1.1~1.4が好ましい。また、アルデヒド類のノボラック樹脂に対する

特開平3-88529(6)

る使用量としては、50重量%以下が好ましい。

さらに、上記フェノール樹脂を製造するために用いる無機塩基としては、実質的に水に不溶性の無機塩類又は水溶性有機塩分子が挙げられる。実質的に水に不溶性の無機塩類としては、例えば、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム等が好ましい。かかる実質的に水に不溶性の無機塩類の添加方法としては、かかる実質的に水に不溶性の無機塩類を塩酸反応系に添加してもよいが、フェノール樹脂の製造反応時に、かかる実質的に水に不溶性の無機塩類を生成し得る2種以上の水溶性無機塩類を添加してもよい。

実質的に水に不溶性の無機塩類を生成し得る水溶性無機塩類としては、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム及びフッ化アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種と、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの塩化物、硫酸塩及び硝酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種等が挙げられる。

また、水溶性有機塩分子としては、例えば、ア

ラビアゴム、ガツチゴム、ヒドロキソアルゴム、部分加水分解ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉及び還元糖が挙げられる。かかる水溶性有機塩分子は、単独もしくは混合して用いることができる。また、実質的に水に不溶性の無機塩類と水溶性有機塩分子とを併用してもよい。

塩基性化合物としては、例えば、両性ソーダ、中性カリ、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア水、ヘキサメチレントラミン、ジメチルアミン、ジエチレントリアミン及びポリエチレンジアミン等が挙げられるが、特にアンモニア水又はヘキサメチレントラミンが好ましい。かかる塩基性化合物は、単独又は混合して使用することができる。

本発明に用いるフェノール樹脂を製造するために使用する水性媒体としては、水の他、有機溶剤を含有した水でもよい。かかる水性媒体の使用量としては、生成するフェノール樹脂の固形分が20～70重量%、特に30～40重量%となるように使用

することが好ましい。

本発明におけるフェノール樹脂を製造する反応温度としては70～100℃、特に80～95℃が好ましい。また、反応時間は20～120分間、特に40～90分間が好ましい。

反応終了後、反応物を40℃以下に冷却して凍結又は遠心分離等により固液を分離し、さらに水洗して乾燥する。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例 1～4

1. 1つの3つ口フラスコにフェノール205g、87塩基分のカルムアルデヒド水溶液(カルマリン)20g、水70g、ヘキサメチレントラミン18g及び塩化カルシウム6.7gを攪拌しながら投入して均一な溶液とし、この溶液に攪拌下にフッ化ナトリウムの10重量%水溶液32gを添加した後、60分間かけて内容物を85℃まで加熱し、この温度を保持しながら攪拌を続けた。

内容物の温度が85℃に到達した後、10分間、40分間、60分間及び150分間毎に内容物をそれぞれ50gずつサンプリングした。各サンプルを30℃に冷却した後、0.5gの水を加えた。次に、上層のみを除去した後、下層の微小球化した樹脂を水洗して乾燥し、さらに5mmHg以下の減圧下に50～80℃で乾燥して、平均粒径約70nmのフェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂をそれぞれ樹脂A、B、C及びDとする。

実施例 5～7

1. 4のガラス製フラスコにノボラック樹脂〔三井東圧化学株式会社6000(粘度70～75℃)〕205g、水150g及びアラビアゴム4gを仕込み、攪拌しながら内容物を95℃に加熱した。これにヘキサメチレントラミン20gを、150gの水に溶解した海波を加え、95℃に保持しながら攪拌を続けた。

ヘキサメチレントラミンの水溶液を加えた後、15分間、60分間及び150分間毎に内容物をそれぞれ50gずつサンプリングした。各サンプルを30℃に冷却した後、0.5gの水を加え、微小球化した樹脂

時間平均3-86528(7)

を線紙を供って検別し、次いで水洗、乾燥し、さらに5 mm/kg以下の強圧下に35℃で24時間乾燥して、平均繊維径246 μ mのフェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂をそれぞれ樹脂E、F及びGとする。

実施例1～4、比較例1～3

上記樹脂A～Gの伸びを前記JISの規定に基づいて測定した。その結果を表1表に示す。

表 1 表

	樹脂	樹脂の伸び (%)
実施例1	B	7.4
実施例2	C	5.9
実施例3	F	5.0
実施例4	E	19.5
比較例1	A	16.0
比較例2	D	2.9
比較例3	G	2.0

上記樹脂A～Gの各10kgとポリステレンテフタレート1の短繊維(平均繊維長5 μ m, 平均強度4ダニール)20kgとをカーバイディングマシンで混合して

クランプ化し、150℃に設定したカレンダーロールを通過することにより、厚さ10mm、密度300g/m²の巾50cmのマットを得た。

これらを170℃の温度に予熱したプレス成形機を用いて1kg/cm²の圧力で5分間加圧・加熱することにより、フェノール樹脂を硬化させて、厚さ2mmの複合シートを得た。

さらに、粒径0.1 μ mの炭粉炭素水産物30gを水130gに分散させて炭粉炭素シリカ系粒子の水分散液を得た。

上記の硬化したシートに上記炭粉炭素水産物分散液を塗布した後、100℃で29分間乾燥し、炭粉炭素水産物が浸透した複合シートを得た。この際の炭粉炭素水産物の浸透量は、0.5～3重量%の範囲であった。

これらのシートをそれぞれフェノール樹脂A～Gに対応させて、複合シートA、～Gとする。

比較例4

炭粉炭素シリカ系粒子として粒径2.5 μ mの炭素忌染を用いた以外は、実施例2と同様にして複合

シートを得た。このシートを複合シートHとする。この際の炭粉炭素水産物の浸透量は0.03重量%であった。

比較例5

ポリステレンテフタレート1の短繊維として、平均繊維長40 μ m, 平均強度4ダニールの短繊維を用いた以外は、実施例2と同様にして複合シートを得た。このシートを複合シートIとする。

複合シートA、～Iの表面平滑性、気孔率並びに前記JISの規定に基づいた曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した結果を表2表に示す。

なお、表面平滑性は感温試験による結果を示したものである。

○…滑らかな手触り ×…ざらざらした手触り

表 2 表

	複合シート	気孔率 (%)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	表面平滑性
実施例	1 B	83	110	1800	○
	2 C	81	90	1200	○
	3 F	60	80	1200	○
例	4 E	65	120	2100	○
	1 A	82	120	2200	○
	2 D	61	20	700	○
較	3 G	60	15	500	○
	4 H	81	80	1300	○
	5 I	81	120	1200	×

表2表から明らかなように、複合シートA、～Iの気孔率は、いずれも60～83%であった。しかし、曲げ強度に関しては、A、B、C、E、F、H、Iの複合シートは、実用上十分な曲げ強度であったが、複合シートD、Gは、実用に耐えるものではなかった。

次に、直径10mmの円板に切り替えた複合シート

特開平3-86529 (B)

A, B, C, F, E, H, に 1 N l/min の割合で空気を流し、前記の方法によって圧力損失を測定して、通気孔の有無を調べた。

第 3 表

	複合シート	圧力損失 (mmHg)
実施例 1	B ₁	170
実施例 2	C ₁	180
実施例 3	F ₁	50
実施例 4	E ₁	270
比較例 1	A ₁	—
比較例 4	H ₁	130

比較の複合シート A₁ の場合には、 1 N l/min の割合で空気を流した時の圧力損失が極めて大きくて測定できなかった。このことは、複合シート A₁ は通気孔を有していないことを示している。また、第 3 表から明らかなように、本発明による複合シート B₁, C₁, F₁, E₁、及び比較例 4 の複合シート H₁ は、 1 N l/min の割合で空気を流した時の圧力損失は 300 以下と低いものであり、通気孔を有するものであった。また、本発明による実

施例 1～4 及び比較例 4 の複合シートを調べたところ、気孔の大部分は通気孔であった。

次に、値 20mm、圧力 150mm の水に切り換えた複合シート B₁, C₁, F₁, E₁, H₁ の水吸い上げ速度及び吸水率を測定した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	複合シート	吸水率 (重量%)	吸水速度 (ml/10秒)
実施例 1	B ₁	70	30
実施例 2	C ₁	75	45
実施例 3	F ₁	80	55
実施例 4	E ₁	65	35
比較例 4	H ₁	85	5

第 4 表から明らかなように、比較の複合シート H₁ の場合には、吸水率が 85 重量%、水吸い上げ速度が 5 ml/10 秒であり、吸水性に劣ることを示している。しかるに本発明による複合シート B₁, C₁, E₁, F₁ の吸水率は、65～80 重量%、水吸い上げ速度は 35～55 ml/10 秒であり、十分な吸水性を有するものであった。

(発明の効果)

本発明の多孔性複合シートは、煙燻紙とバインダー樹脂とが一体化してなるので、曲げ強度、曲げ弾性率等の力学特性に優れており、特に曲げ弾性率が高いことによって優れた剛直性を示す。しかも、煙燻紙を使用しているので、表面平滑性が良好である。

さらに、気孔率が高いので、軽量であって取り扱いやすいものである。さらに、通気孔を有するので、通気性に優れている。また、気孔率が高いので、通気孔も多いものである。さらに、水吸い上げ速度が速く、吸水率が大きいものである。

したがって、放気紙、濾過材、吸水紙、水漏防止、等として用いることができ、特にエアコンデিশヨナー、電気冷蔵庫、冷蔵庫熱交換器の凝結水やドレン水の排水板に好適に利用することができ、その塗料に上記力学特性が要求されるセグメントラバーの成形用型材等の成形母材にも好適に利用することができ、幅広い用途に利用することができるものである。

また、本発明の製造方法は、特定の熱硬化性を有する熱硬化性フェノール樹脂を用いるので、上記多孔性複合シートを簡単な操作で容易に得ることができる。

特許出願人 ユニチカ株式会社